BEITRAG

ZUR KENNTNISS DER

DIAZOIMIDOBENZOLDERIVATE

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VON

KARL VON MAJEWSKI

(WARSCHAU.)

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1898.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0148

BEITRAG

ZUR KENNTNISS DER

DIAZOIMIDOBENZOLDERIVATE

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VON

KARL VON MAJEWSKI

(WARSCHAU.)

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1898.

Matce poświęca

autor.

Vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1896 bis Juli 1897 im Laboratorium der städtischen Chemieschule in Mülhausen i. Els. ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. E. Noelting für sein Wohlwollen, das er mir während dieser Arbeit, und während der Dauer meiner Studien zu Teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Möge an derselben Stelle Herr Dr. H. Rupe, Docent an der Chemieschule in Mülhausen und Privatdocent an der Universität Basel, auf dessen Anregung die Arbeit aufgenommen wurde, meinen aufrichtigen und wärmsten Dank für seine Unterstützung und das rege Interesse, welches er mir jederzeit bekundete, entgegennehmen.

I.

Einleitung.

Die Diazoimidoderivate sind nach mehreren Methoden darstellbar.

Die älteste ist diejenige von Griess. Sie besteht darin, dass man das Amin diazotirt, das Diazoderivat in das Perbromid verwandelt, und das letztere durch wässriges Ammoniak zersetzt.

$$C_6H_5NNCl + Br_2 + KBr = C_6H_5 - \underset{\underset{Br}{|}}{N} - N\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix} + KCl$$

$$C_6H_5-\underset{\underset{Br}{|}}{N}-N\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix} + NH_3 = C_6H_5N\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix} + 3\,HBr$$

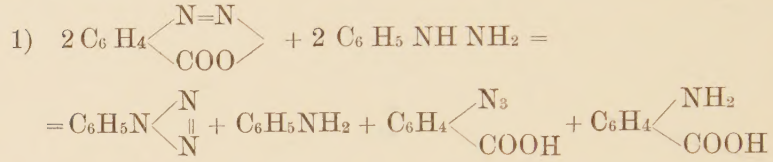
E. Fischer[1]) erhielt das Diazobenzolimid aus Diazobenzolsulfat mittelst Phenylhydrazin.

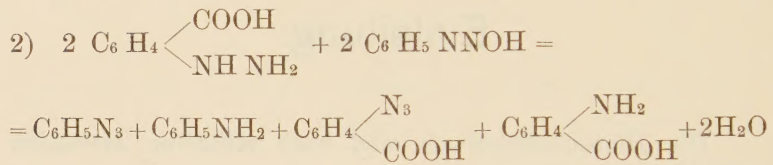
$$C_6H_5NNSO_4H + C_6H_5NHNH_2 = C_6H_5N\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix} + \\ + C_6H_5NH_2 \cdot H_2SO_4$$

Griess[2]) bekam Diazoimide einerseits durch Einwirkung von diazotirten (meta) Amidobenzoesäure auf Phenylhydrazin,

[1]) Berl. Ber. 10. 1334. Annal. 190. 94.
[2]) Ber. 9. 1659.

und andererseits, von Diazobenzol auf (meta) Hydrazinbenzoesäure.

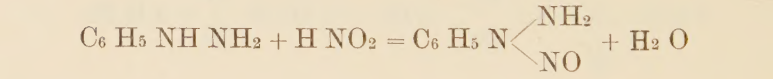


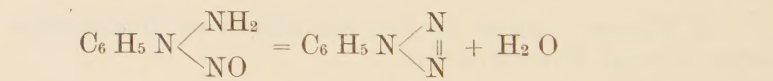


Zu ähnlichen Resultaten gelangte Griess bei der Einwirkung von Diazosulfanilsäure und Diazonaphtionsäure auf Phenylhydrazin einerseits, und von Diazobenzol auf Hydrazinbenzolsulfosäure andererseits.

Überhaupt ist das Phenylhydrazin in hohem Grade befähigt unter dem Einfluss der verschiedenartigsten Agentien Diazobenzolimide zu liefern.

Es entsteht so bei Einwirkung von salpetriger Säure: [1])





G. Oddo [2]) erhielt das Diazobenzolimid durch Zusammenbringen von Diazobenzolperbromid mit 4 Molecülen Phenylhydrazin. Auch Nitrosylchlorid [3]), Jodstickstoff [4]) und Jod [5])

[1]) E. Fischer. Ann. 190. 92. O. Fischer und Hepp. Ber. 19. 2995.
[2]) Gazz. chimica. 20. 798.
[3]) Tilden und Millar. Journ. of the chem. Society. 1893. 256.
[4]) E. Nölting und Michel, nicht public. Arbeit.
[5]) E. Fischer. Ber. 10. 1335.

reagiren mit Phenylhydrazin in ähnlicher Weise, unter Bildung von Diazobenzolimid.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diazobenzol entsteht, wie gesagt, das Diazoimidobenzol.

Es gelang Wohl bei dieser Reaction ein Zwischenprodukt zu fassen, welches durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_6H_5NN\,Cl + C_6H_5NHNH_2 = C_6H_5N_2 - NH - NH\;C_6H_5 + HCl.$$

Dieser Körper ist indessen unbeständig und zerfällt leicht in

$$C_6H_5NH_2 \text{ und } C_6H_5N_3$$

Lässt man aber statt des Diazobenzols, das Meta oder Para-nitrodiazobenzol auf Phenylhydrazin einwirken, wie es E. Nölting[1]) und O. Michel gethan haben, so entsteht ein, dem Wohl'schen analoges Zwischenprodukt, welches indessen ziemlich beständig ist.

$$C_6H_4(NO_2)N = N - \overset{H}{\underset{|}{N}} - \overset{H}{\underset{|}{N}} - C_6H_5$$

Dasselbe zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge, wie folgt:

$$C_6H_4(NO_2)\cdot NH_2 + C_6H_5N\begin{cases} N \\ | \\ N \end{cases}$$

$$\text{und} \quad C_6H_5NH_2 + C_6H_4(NO_2)N\begin{cases} N \\ || \\ N \end{cases}$$

E. Nölting und Michel[2]) haben glatt die Diazoimide erhalten bei Anwendung von Hydrazin, statt Phenylhydrazin.

$$C_6H_5NNSO_4H + N_2H_4 = C_6H_5N_3 + (NH_4)HSO_4$$

[1]) Nicht veröffentlichte Untersuchungen.

[2]) Ber. 26. 86.

Die nach Analogie der Einwirkung von Phenylhydrazin in Betracht kommende Reaction:

$$C_6H_5NNSO_4H + N_2H_4 = N_3H + C_6H_5NH_2 . H_2SO_4$$

wurde nicht beobachtet.

Dieselben[1]) erhielten das Diazobenzolimid auch durch Einwirkung von Stickstoffnatrium, oder freien Stickstoffwasserstoffsäure auf Diazobenzolsulfat. Fügt man nämlich zur schwefelsauren Lösung einer Diazoverbindung, welche überschüssige Säure enthält, eine Lösung von Stickstoffnatrium, oder Stickstoffwasserstoffsäure, so findet momentan Stickstoffentwicklung statt, und das entsprechende Diazoimid scheidet sich aus. Die Reaction verläuft glatt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NNSO_4H + N_3H = C_6H_5N_3 + N_2 + H_2SO_4$$

Eine weitere, glatte und schöne Darstellungsweise der Diazoimidobenzole ist die von Griess[2]) zum ersten Male ausgeführte gegenseitige Reaction zwischen dem Diazobenzol und Hydroxylamin, wobei ein Molecül Säure und ein Molecül Wasser austreten.

$$C_6H_5NNCl + NH_2OH = C_6H_5N_3 + HCl + H_2O$$

Erst viel später wurde J. Mai[3]), gelegentlich der Untersuchung der Einwirkung von Oximen auf Diazoverbindungen, zum weiteren Studium der eben erwähnten Reaction zwischen diesen beiden Körpern geführt.

Er fand dabei, dass das Benzaldoxim, wie auch alle anderen Aldoxime, auf Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung einwirkt.

Die Reaction soll unter Bildung von Körpern verlaufen, die als Derivate des Hydroxylaminanhydrides, oder als Stickstoffäther aufgefasst werden können.

$$C_6H_5NNCl + C_6H_5CHNONa =$$
$$= NaCl + C_6H_5NN - O - N = CH - C_6H_5$$

---

[1]) Ber. 26. 86.
[2]) Ann. 190. 96.
[3]) Ber. 24. 3418.

Der so erhaltene Körper spaltet sich leicht durch verdünnte Salzsäure in Diazobenzolimid und Benzaldehyd.

Diese Beobachtung veranlasste ihn, die Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazobenzol näher zu studiren[1]). Zu den Untersuchungen wurde para-Toluidin genommen, und dabei zeigte es sich, dass bei der Reaction, neben Diazotolylimid, zum Teil das para-Toluidin zurückgebildet wird. Diese Endeckung hatte J. Mai erklärt durch intermediäre Bildung eines schon erwähnten Hydroxylaminanhydrides.

$$C_6H_4(CH_3)NNCl + NH_2OH = C_6H_4(CH_3)NNONH_2$$

$$C_6H_4(CH_3)NNONH_2 = H_2O + C_6H_4(CH_3)N_3$$

$$C_6H_4(CH_3)NNONH_2 = N_2O + C_6H_4(CH_3)NH_2$$

Es war nun zu vermuten, dass in diesen Reactionen das Hydroxylamin durch gewisse seiner Abkömmlinge ersetzt werden könnte.

Das Hydroxylamin bildet eine Reihe von Sulfonsäuren, die ziemlich leicht aus Natriumnitrit und Natriumbisulfit darstellbar sind.

Fremy, Claus und zuletzt Raschig[2]) haben dieses Gebiet ausgearbeitet.

Natriumnitrit und schweflige Säure liefern verschiedene Salze, je nach den Versuchsbedingungen.

So entstehen in erster Reihe folgende drei sulfonsaure Salze, welche besser bekannt sind, weil ihre Isolirung ziemlich leicht ist. Es sind das:

Nitrilosulfonsaures Kalium $N(SO_3K)_3$
Hydroxylamindisulfonsaures Kalium $N(OH)(SO_3K)_2$
Hydroxylaminmonosulfonsaures Kalium $NH(OH)(SO_3K)$

Ferner giebt es:

Imidosulfonsaures Kalium $NH(SO_3K)_2$
Amidosulfonsaures Kalium $NH_2(SO_3K)$
Dihydroxylaminsulfonsaures Kalium $N(OH)_2SO_3K$

[1]) Ber. 25. 372.
[2]) Ann. 241. 183.

Die letzteren drei Salze, welche als Ammoniumderivate aufzufassen sind, sind weniger gut bekannt, wegen der Schwierigkeit, welche ihre Darstellung in reiner Form bietet.

Das hydroxylamindisulfonsaure Kalium ist leicht zu erhalten durch Zusammengiessen von kalten Lösungen von $NaHSO_3$, $NaNO_2$ und KCl.

$$NaNO_2 + 2\,NaHSO_3 = N(OH)\begin{matrix}SO_3Na\\SO_3Na\end{matrix}$$

$$N(OH)(SO_3Na)_2 + 2\,KCl = N(OH)(SO_3K)_2 + 2\,NaCl$$

Es bildet unbeständige Krystalle, die schon, wenn sie einige Tage gestanden haben, in das hydroxylaminmonosulfonsaure Kalium und Kaliumsulfat übergehen. In Gegenwart von Alkalien ist es beständig, und zeigt keine reducirenden Eigenschaften, wodurch es sich von dem freien Hydroxylamin unterscheidet. Es ist sehr schwer in Wasser löslich; durch kurzes kochen damit wird es ebenfalls in die genannten Bestandteile gespalten.

Kocht man die, schon das hydroxylaminmonosulfonsaure Kalium und Kaliumsulfat enthaltende, Lösung ein par Stunden allein, oder nach Zusatz von verdünnten Säuren, während einer Stunde, so geht es in Hydroxylaminsulfat über.

Das hydroxylamindisulfonsaure Kalium ist also ein unbeständiges Salz, das sich leicht in hydroxylaminmonosulfonsaures Kalium verwandelt.

Dieses aber, da es nur noch eine Sulfogruppe besitzt, muss in seinen Eigenschaften dem Hydroxylamin näher stehen, als das disulfonsaure Salz. Den Unterschied ersieht man schon aus dem Verhalten dieser beiden Salze gegen Alkali, welches das monosulfonsaure Kalium glatt und leicht in Hydroxylamin und Alkalisulfat spaltet, während das hydroxylamindisulfonsaure Salz eben in alkalischer Lösung sich am beständigsten erweist.

Das hydroxylamindisulfonsaure, respective das monosulfonsaure Kalium ist also im Stande, in vielen Reactionen vorteilhaft das freie Hydroxylamin zu ersetzen.

Die Untersuchungen über seine Einwirkung auf Diazoverbindungen haben diese Annahme bestätigt, und dabei haben sich einige interessanten Thatsachen ergeben.

Die Darstellung des hydroxylamindisulfonsauren Kaliums.

Das hydroxylamindisulfonsaure Kalium wurde bereitet nach der Vorschrift von Raschig.[1])

69 gr. Natriumnitrit, fein gepulvert, oder in möglich wenig Wasser gelöst, giebt man in einen Kolben, fügt dazu eine grosse Menge Eis, und lässt langsam, unter Umschütteln die berechnete Menge Natriumbisulfit einfliessen. Es muss zuletzt noch ein wenig Eis zurückbleiben. Zu diesem Gemisch wird eine kalte gesättigte Lösung von 150 gr. Chlorkalium hinzugefügt, und alles zur Krystallisation hingestellt. Im Laufe von 24 Stunden scheidet sich die Hälfte der berechneten Menge ab. Die erhaltenen Krystalle werden zwischen Filterpapier abgepresst und im Exsiccator aufbewahrt. Der leichten Zersetzlichkeit wegen, wird das Salz erst kurz vor dem Gebrauch dargestellt. In den Versuchen habe ich das hydroxylamindisulfonsaure Kalium in viel (1 : 40) Wasser durch kurzes Erwärmen, bis zum Aufkochen, gelöst. Dadurch hatte ich in der wässrigen Lösung das hydroxylaminmonosulfonsaure Kalium und Kaliumsulfat.

Die Reaction zwischen Diazosalzen und dem hydroxylaminmonosulfonsaurem Salz ist so aufzufassen, wie die folgende Gleichung es angiebt.

$$R - N : N\,Cl + N(OH)H - SO_3K = R - N = N - N\begin{matrix}OH\\SO_3K\end{matrix} + HCl$$

$$R - N - N - N\begin{matrix}OH\\SO_3K\end{matrix} = R - N_3 + KHSO_4$$

[1]) Ann. 241. 183.

I.

Versuch mit Paranitranilin.

2 gr. para-Nitranilin wurden in der Kälte mit 4 Molecülen Salzsäure und einem Molecül Natriumnitrit diazotirt, und die klare Diazolösung wurde zu einer kalten Lösung von $2^1/_2$ Molecülen (8 gr.) hydroxylamindisulfonsaurem Kalium in 300 gr. Wasser zugegeben.

Schon nach wenigen Minuten schieden sich reichlich gelbe Flocken ab, welche kurz darauf abfiltrirt wurden. Das Filtrat kuppelte mit R-salz nicht mehr, was bewies, dass die Reaction vollständig war. Der getrocknete Niederschlag zeigte sogleich den Schmelzpunkt 70°. Aus Alkohol umkrystallisirt, hatte es den Schmelzpunkt 72°, also den richtigen Schmelzpunkt des para- Nitrodiazobenzolimids. Ausbeute nahezu theoretisch. Das Filtrat wurde mit Aether extrahirt, und dadurch erhielt ich ein wenig, etwa 0,1 gr. von einem gelben Rückstand, der den Schmelzpunkt ungenau bei 120° hatte.

Vielleicht darf man annehmen, es sei ein Gemenge von Paranitranilin und Paranitrodiazobenzolimid; die Entstehung von Paranitranilin würde durch die Arbeit von J. Mai eine Erklärung finden.

Eine genauere Untersuchung dieses Rückstandes wurde nicht ausgeführt, da er nur in kleinen Quantitäten entstand.

II.

Versuch mit Metanitranilin.

2 gr. Metanitranilin wurden in 3 Molecülen Salzsäure gelöst und mit einem Molecül Natriumnitrit diazotirt, und die klare Diazolösung zu einer kalten Lösung von $2^1/_2$ Molecülen (8 gr.) hydroxylamindisulfonsaurem Kalium zugefügt. Nach wenigen Minuten fing die Ausscheidung von hellgelben schönen Kryställchen an, die sogleich den richtigen Schmelzpunkt 52° des Metanitrodiazobenzolimids zeigten.

III.

Versuch mit p. Amidobenzsoeäuremethylester.

2 gr. salzs. p. Amidobenzoesäuremethylester wurden mit 2 Mol. Salzsäure diazotirt. Die Diazolösung wurde ähnlich den vorhergehenden Versuchen, zu einer Lösung von 2 Mol. hydroxylamindisulfonsaurem Kalium (5 gr. in 250 gr. Wasser) zugegossen. Nach einer Viertelstunde trübte sich die anfangs klare Lösung und allmählich schied sich das entsprechende Diazoimid aus.[1])

Seine Bildung geht sehr glatt vor sich, und man erhält es sofort fast ganz rein, in schönen, hellgelben Blättchen, von Schmelzpunkt 40°. Ausbeute etwa 90%.

Gleichzeitig mit den Versuchen mit para und meta Nitranilin und dem para Amidobenzoesäuremethylester, wurden parallele Versuche mit denselben Quantitäten angestellt, bei welchen aber, statt des hydroxylamindisulfonsauren Kaliums, oder eigentlich des monosulfonsauren Kaliums, entsprechende Menge (2 Mol.) von salzsaurem Hydroxylamin in wässriger

[1]) Beschreibung dieses Körpers findet sich weiter, auf der Seite 26.

Lösung angewendet wurden. Bei para und meta Nitranilinen begann die Ausscheidung des Diazoimids ein wenig später, als bei Anwendung des disulfonsauren Kaliums.

Bei para-Amidobenzoesäuremethylester fängt die Ausscheidung erst nach etwa anderthalb Stunden an.

IV.

Versuch mit para-Bromanilin.

3 gr. para-Bromanilinchlorhydrat wurden diazotirt und die Diazolösung wurde zu einer kalten Lösung von 2 Molecülen (8 gr. in 300 gr. Wassser) hydroxylamindisulfonsaurem Kalium zugegeben. Nach Verlauf von 20—30 Minuten trübte sich das Gemisch, indem es den aromatischen anisähnlichen Geruch der meisten Diazoimide annahm. Nach ein paar Stunden schied sich das Diazoimid ölig aus. In der Kälte erstarrte es zu Krystallen, die bei 20° wieder schmolzen.

V.

Versuch mit para-Toluidin.

Eine Lösung 2 gr. diazotirtem para-Toluidin wurde zu einer Lösung von 2 Mol. (10 gr. in 400 gr. H_2O) hydroxylamindisulfonsaurem Kalium zugefügt. Das Gemisch wurde 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Ungeachtet dieser langen Zeit schied sich kein para-Diazotolylimid aus, obgleich der Geruch wahrzunehmen war. Bei Zusatz von Sodalösung wird das hydroxylaminmonosulfonsaure Kalium in Hydroxylamin zersetzt, und dieses liefert natürlich sogleich das Diazoimid; zum Theil wird aber para-Toluidin renegerirt, genau, wie bei Angaben von J. Mai.

VI.

Versuch mit Anilin.

1,5 gr. Anilin wurden diazotirt, und die Diazolösung wurde, wie schon öfters angegeben, zu einer kalten Lösung

von 6 gr. ($1^1/_2$ Molecüle) hydroxylamindisulfonsaurem Kalium in 250 gr. Wasser zugegossen. Die Mischung blieb klar, und erst nach 2—3stündigem Stehen trübte sie sich ein wenig. Die ganze Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt. Im ätherischen Auszug konnte vorhanden sein das Diazobenzolimid und das Phenol. Das Phenol wurde durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entfernt.

Der Rest, nach Abdunsten des Aethers, sollte das Diazobenzolimid vorstellen, wovon aber weniger als 0,1 gr. zu finden war.

Also, das Gemisch aus dem Diazobenzolchlorid und dem hydroxylamindisulfonsaurem Kalium reagirte nur ganz schwach aufeinander.

Die von Aether abgeschiedene wässrige Flüssigkeit wurde endlich mit Soda alkalisch gemacht. Es wurden gefunden fast gleiche Mengen von Anilin und Diazobenzolimid.

Zweiter Versuch mit Anilin.

Zu einer Lösung von 9,3 gr. diazotirtem Anilin wurde eine Lösung von $1^1/_2$ Mol. (40 gr.) hydroxylamindisulfonsaurem Kalium in 500 gr. Wasser zugegossen. Nach 24-stündigem Stehen bei einer Temperatur von 15—16° wurde das ganze mit Aether extrahirt. Der ätherische Auszug war, wie im vorigem Versuche, mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und so das Phenol entfernt. Das, was im Aether nachgeblieben war, sollte das Diazobenzolimid vorstellen. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wurden nur ganz unbedeutende Mengen von der betreffenden Substanz gefunden, etwa 0,5 gr. Es war schwierig, genau das Gewicht zu bestimmen.

Das Resultat von diesen sechs typischen Versuchen ist folgendes.

Bei Benzolderivaten, die eine saure Gruppe besitzen, nämlich bei para-Amidobenzoësauremethylester, meta-Nitranilin und besonders bei para-Nitranilin, geht die Bildung von

Diazoimid ganz leicht von statten, leichter sogar, als mit Hülfe des Hydroxylaminchlorhydrats. Das para-Bromanilin bildet noch sein Diazoimid, obgleich die Reaction schon viel träger verläuft. Das Anilin liefert das Diazobenzolimid kaum in Spuren; das para-Toluidin aber fast gar nicht mehr.

Also hängt die Reaction zwischen Diazoverbindungen und dem hydroxylaminmonosulfonsaurem Salz ganz von dem Charakter des Benzolderivats ab. Besitzt dieses saure Gruppen, so geht die Reaction gut, bei Verminderung der Acididät nimmt auch das Einwirkungsvermögen ab, um endlich bei Körpern, wie Toluidin, ganz zu verschwinden.

II.

Einleitung.

Einer gewissen Zahl der Benzolderivate ist ein angenehmer Geruch eigen. Nicht viele aber derselben besitzen ihn in solchem Grade, dass man sie als eigentliche Riechstoffe auffassen kann.

Aus dem Vergleich dieser Körper ersieht man, dass ihr Geruch durch die Anwesenheit gewisser Gruppen bedingt ist. So wie in den Farbstoffen die färbende Kraft von den chromophoren und auxochromen Gruppen abhängt, so bedingt die Anwesenheit gewisser charakteristischer Gruppen die Geruchseigenschaften.

Die Chemie der Riechstoffe ist aber bis jetzt verhältnissmässig wenig ausgearbeitet. Es existiren bis heute keine strengen Regeln, auf die gestützt, man voraussagen könnte, dass durch gewisse Combination von Gruppen, die als geruchtragend bezeichnet werden hönnen, ein gewünschter Geruch erzielt wird.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war nun ein doppelter: einerseits sollten gewisse Gruppen auf ihre geruchtragende Eigenschaften untersucht werden, andererseits, war es von Interesse nachzuweisen, ob und wie die gegenseitige Stellung solcher Gruppen im Benzolring diese geruchtragenden Eigenschaften verändern oder beeinflussen würde.

Complexe, welche den Benzolderivaten einen mehr oder weniger hervortretenden (angenehmen) Geruch zu erteilen im

Stande sind, sind ziemlich zahlreich, und zwar mögen hier zunächst einige solcher Gruppen aufgezählt werden.

$$-CHO \qquad -OCH_3$$
$$-NO_2 \qquad -N_3 \qquad -CN$$

und die Halogene Chlor und Brom, besonders in gewissen Kombinationen mit Carboxylestern, wie z. B. alle drei Chlorbenzoesäuremethylester.

Ich möchte vorschlagen, diese Gruppen als geruchtragend oder osmophore (von ὀσμή Geruch) zu bezeichnen.

Diese Gruppen haben nun das eigentümliche, dass sie sich unter Umständen ersetzen können, ohne dass der Charakter des Geruches wesentliche Veränderungen erleidet, womit aber nicht gesagt sein soll, dass diese Änderung nicht bemerkbar würde.

Das prägnanteste Beispiel mag die folgende Reihe bilden:

$$CHO. \quad NO_2. \quad CN. \quad N_3.$$

Benzaldehyd und Nitrobenzol riechen beide nach „bitteren Mandeln.“ Benzonitril ist ihnen gewissermassen ähnlich. Benzonitril aber einerseits und Diazobenzolimid andererseits weisen viel Ähnlichkeiten zu einander auf.

Diese vier Reste können also einander gewissermassen ersetzen.

Einen guten Beweis dieser Ersetzbarkeit bildet der künstliche Moschus, das Trinitrobutyltoluol. Es war nämlich von Herrn Dr. E. Nölting gefunden worden, dass in dem Trinitrobutyltoluol eine Nitrogruppe durch Diazoimid ersetzt werden darf, ohne dass der Geruch sich ändert; noch früher wies H. Bischler nach, dass eine Nitrogruppe auch mit einer Cyangruppe vertauscht werden kann.

Die Gruppe $-OCH_3$ kann in verschiedenen Formen zur Geltung gelangen, nämlich als Esterrest, als Phenolrest $R-OCH_3$, und als Säureester $-COOCH_3$, ferner, als Ketonrest $R-CO-CH_3$.

Diese Gruppe hat ihren ganz eigenen Geruch, wenn sie als Ester auftritt, und wird in diesem Falle nie den CHO-Rest

vertreten können, sonst aber bildet dieser Complex eine eigene, wichtige osmophore Gruppe, die in vielen Parfums auftritt, so in Guajacol und Vanillin; Protocatechualdehyd riecht nur wenig. Dagegen nähert sie sich diesem mehr in Form des Ketorestes, indem z. B. Acetophenon, Methoxyacetophenon, Benzylidenaceton den entsprechenden Aldehyden ähnlich riechen.

Von allen osmophoren Gruppen ist die Aldehydgruppe weitaus die stärkste.

Die Gegenwart dieser Gruppe bringt fast ohne Ausnahme einen Geruch mit sich, welcher aber für diesen Complex nicht charakteristisch zu sein braucht. Andere Gruppen indessen, wie besonders die Cyan- und Diazoimidogruppen verleihen dem Benzolderivate einen solchen deutlichen specifischen Geruch, dass schon dadurch allein ihre Anwesenheit verraten wird.

Ich habe nun versucht diesen Gruppen etwas nachzugehen, und der oben erwähnten Aufgabe, die ich mir stellte, gerecht zu werden. Ich kann es hier nicht verhehlen, dass meine Absichten nur teilweise erreicht wurden. Das Gebiet ist ein ausserordentlich grosses, und ich muss einsehen, dass einige wenige Reihen von vergleichenden Versuchen noch nicht genügen, um hier bestimmte Gesetze aufstellen zu können, denn, wenn ich auch meine Erwartungen in manchen Fällen bestätigt fand, so trat auch eben so oft das Umgekehrte ein.

Immerhin sind einige interessante Thatsachen aufgefunden worden. Es wird hier noch die Arbeit vieler Hände und Köpfe bedürfen, bis für die wohlriechenden Substanzen so scharfe Gesetzmässigkeiten aufgestellt werden können, wie dies jetzt für Farbstoffe erreicht worden ist.

Was nun die einzelnen Gruppen betrifft, so ist hierüber folgendes zu bemerken:

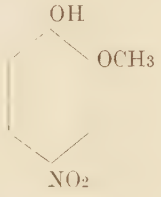
Die Aldehydgruppe ist in einer grossen Zahl wichtiger Riechstoffe die Trägerin des Geruches; ich erinnere hier nur an Benzaldehyd, Anisaldehyd, Vanillin, Heliotropin, Salicylaldehyd, meta-Methoxybenzaldehyd etc.

Vanillin und Piperonal nehmen übrigens eine Sonderstellung ein, indem hier andere Gruppen, wie z. B. $-OCH_3$

eine wichtige Rolle spielen, denn der p. Oxybenzaldehyd und Protocatechualdehyd allein riechen nicht.

NO_2. Der starke Geruch des Nitrobenzols und des ortho-Nitrophenols etc. sind gut bekannt. Interessant ist die Entdeckung des künstlichen Moschus, die von A. Baur im Jahre 1889 gemacht wurde. Der künstliche Moschus ist in chemicher Beziehung von dem natürlichen ganz verschieden, eine Eigenschaft ist ihnen gemein: die kolossale Geruchausgiebigkeit.

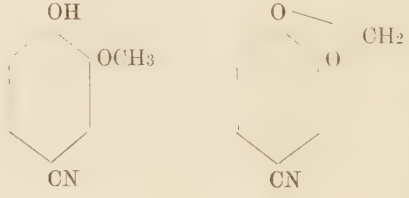
Ein Beweis der Ersetzbarkeit eines Aldehyds durch Nitro, ist das von Dr. H. Rupe dargestellte Nitroguajacol [1]),



welches einen schwachen aber deutlichen Geruch nach Vanillin besitzt, während das Nitrosoguajacol ganz geruchlos ist.

CN. Interessant ist die Beobachtung von Bischler, dass die Gruppe CN in künstlichem Moschus eine NO_2 vertreten kann, ohne dass der Geruch sich ändert. Dabei muss erinnert werden, dass das Dinitrobutyltoluol allein nur (relativ) schwach undeutlich moschusartig riecht.

Ähnliche Beispiele liefern Cyanguajacol und Cyanbrenzcatechinmethylenäther, welche Vanillin und Piperonal sind, in denen die Aldehydgruppen durch diejenigen des Cyans ersetzt sind.



[1]) Berichte 30. 2446.

Bei den von mir untersuchten CN-derivaten erwies sich dieses Complex als stark geruchtragend, allerdings ist hier zu bemerken, dass dabei immer ein mehr oder weniger leicht erkennbarer charakteristischer Nitrilgeruch auftrat.

N_3. Die von Griess entdeckten, bisher aber nicht zahlreich bekannten Diazoimidoderivate, besitzen fast alle einen ausgesprochenen Geruch nach Anis.

Es war interessant zu versuchen, wie sich die bekannten Riechstoffe verhalten werden, wenn man an Stelle eines ihrer Componenten den Diazoimidocomplex einführen würde, und ferner, ob auch diese Gruppe die analogen

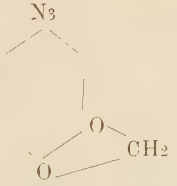
$$NO_2 \cdot CN \cdot \text{oder } CHO$$

gewissermassen vertreten kann.

Wirklich wurde von E. Nölting nachgewiesen, dass die N_3-gruppe die NO_2 im Moschus ersetzen kann, ohne dass sich der charakteristische Geruch ändert.

Ich habe der Wirksamkeit dieses Complexes in Beziehung auf den Geruch besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Ein Beitrag zur Kenntniss der Diazoimidoderivate bildet den Hauptteil meiner Arbeit. Im allgemeinen lässt sich über die N_3-gruppe sagen, dass sie wirklich die Aldehydgruppe ersetzen kann, was das Beispiel des



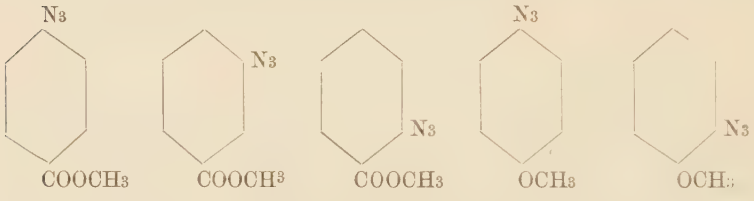
beweist, und dass sie ferner einen sehr charakteristischen starken Anisgeruch bedingt, der fast immer sich bemerkbar macht. Das para-Diazoimidophenethol riecht ebenso stark, wie Anisol.

Was nun die Stellung der osmophoren Gruppen und ihren Einfluss auf den Geruch der in Frage kommenden

Substanzen betrifft, so sind strenge Gesetzmässigkeiten hier nicht nachgewiesen worden.

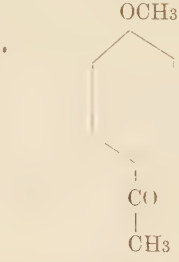
Für gewisse Gruppen von Benzolderivaten scheint die para-Stellung die günstigste zu sein, für andere — die Meta, ferner, oft auch die ortho-Stellung. Die Stellungsfrage ist bis heute noch nicht aufgeklärt, um aber zu deuten, wie wichtig sie ist, brauche ich nur an das Vanillin und Isovanillin zu erinnern.

Bei den von mir neu dargestellten Körpern, sind die Geruchsdifferenzen in den stellungsverschiedenen Derivaten fast unbemerkbar, so sind alle drei Diazoimidobenzoesäureester und die Methoxydiazobenzolimide



im Bezug auf ihren Geruch gleich stark und sehr ähnlich zu einander.

Nur in der Phenacetonreihe scheint die meta-Stellung ungünstig zu sein. Während die para-Derivate, wie z. B.



sich durch angenehmen Geruch auszeichnen, sind diejenigen der Metareihe vollständig geruchlos.

Eine eigentümliche Erscheinung habe ich beobachtet, und es scheint, als ob dieselbe ziemlich häufig und regelmässig in

diesem Gebiet auftritt, obwohl auch hier die Ausnahmen nicht fehlen.

Es ist das die Thatsache, dass die Häufung der osmophoren Gruppen im Molecül, besonders der gleichen Gruppen, und derjenigen, welche den gleichen Effekt erzielen, eine Verminderung, ja sogar ein gänzliches Verschwinden des Geruches mit sich führt.

Es sei hier erinnert an die Verbindungen:

Benzoesäure und Benzoldicarbonsäuredimethylester, von denen die ersteren sehr stark, letztere fast gar nicht riechen. Nitrobenzol besitzt einen starken, und Trinitrobenzol gar keinen Geruch mehr.

Ebenso riecht Benzonitril stark, alle drei Dicyanbenzole nicht mehr. Dazu kommen die von mir dargestellten Körper: para-Cyandiazobenzolimid und para-Cyanbenzaldehyd.

Die Terpene wurden in dieser Arbeit nicht behandelt, weil diese interessanten hydrocyclischen Ringe in vieler Beziehung eine ganz eigene Stellung einnehmen, und überdies die Constitution von manchen hierhin gehörenden Riechstoffen noch nicht mit Sicherheit bestimmt worden ist.

1.

p. Diazoimidobenzoesäuremethylester.

20 gr. p. Amidobenzoesäuremethylester wurden in 3 Mol. concentrirter Salzsäure und 250 gr. Wasser gelöst und mit 1 Molecül (9,4 gr.) Natriumnitrit bei einer Temperatur von 5° diazotirt.

Nach beendigter Reaction wurde zu der kalten Diazolösung eine Lösung von 21 gr. (1 Molecül) Brom in 16 gr. Bromkalium und 80 gr. Wasser eingegossen. Es schied sich ein orangefarbiger Niederschlag ab, der aus dem p. Benzoesäuremethylesterdiazoperbromid bestand. Derselbe wurde mit Wasser gewaschen und allmählich in verdünnten Ammoniak, dem etwas Eis zugesetzt war, eingetragen. Die Zersetzung des Perbromids wurde wahrnehmbar durch den Umschlag der Färbung, von orange nach hellgelb, der von einer Entwicklung von Gasbläschen begleitet war.

Es schied sich ein hellgelber Krystallbrei aus, der oben aufschwamm. Nach Beendigung der Reaction wurden die Kryställchen durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, und aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Sie bildeten hellgelblich gefärbte, schön ausgebildete grosse Blättchen, die bei

39—40° schmolzen. Sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig, und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, auch Benzol und Chloroform leicht löslich.

Der starke charakteristische Geruch ist süsslich, anisartig und anhaftend.

Die Stickstoffbestimmnng ergab folgende Resultate:

0,164 gr. lieferten 34,2 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 738 mm. Druck und 13° t.

Berechnet für N_3	23,73 %.
Gefunden	23,91 %.

Zum Vergleich des erhaltenen para-Diazoimidobenzoesäuremethylesters mit dem entsprechenden Cyanid, dem para-Cyanbenzoesäuremethylester, war es nötig denselben auch darzustellen, da in der Litteratur keine Angaben darüber existirten.

2.

Cyanbenzoesäuremethylester.

15 gr. para-Amidobenzoesäuremethylester wurden in 150 gr. Wasser und 35 gr. Salzsäure gelöst, und in der Kälte mit 7 gr. Natriumnitrit diazotirt.

Die Kupfercyanürlösung war bereitet aus 28 gr. kryst. Kupfersulfat, 35 gr. Cyankalium und 180 gr. Wasser. Dies Gemisch giebt 9 gr. Kupfercyanür, welche Menge nöthig ist, um 20 gr. der Diazosubstanz in das Cyanid zu verwandeln.

Zu der kalten Kupfercyanürlösung wurde allmählich, unter Schütteln, die Diazolösung zugefügt. Es schieden sich gelbliche Kryställchen aus. Nach dem Abfiltrieren der Flüssigkeit, wurde das Cyanid mit Wasserdämpfen übergetrieben, wodurch es in weissen Krystallflocken erhalten wurde, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkokol, grosse, farblose Blättchen lieferten, vom Schmelzpunkt 62°.

Geruch stark, nicht unangenehm, dem vorigen ziemlich ähnlich, aber charakteristisch nach Nitril. Er steht auch nahe dem obstartigen Geruch der para-Brom und Chlorbenzoesäuremethylester.

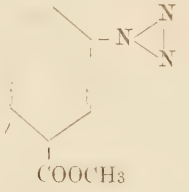
Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2355 gr. Substanz entwickelten 18,4 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 742 mm. und 16° t.

Berechnet für N	8,69 %
Gefunden	8,89 %.

3.

meta-Diazoimidobenzoesäuremethylester.



Der m. Amidobenzoesäuremethylester wurde aus der m. Nitrobenzoesäure bereitet. Die Methylation der m. Amidobenzoesäure verläuft weniger gut, als die der m.-Nitrobenzoesäure, die durch Einleiten von Salzsäuregas in ihre methylalkoholische Lösung leicht exterificirt werden kann. Der Nitrobenzoesäuremethylester wurde in Alkohol gelöst, wässriges Ammoniak zugefügt, und in die, auf dem Wasserbade erwärmte Lösung während 2½ Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Auf diese Weise wird die entsprechende Amidoverbindung, welche ein Oel darstellt, glatt erhalten. Die Reduction mit Zinn und Salzsäure ist hier nicht anwendbar, da der Ester zum Teil verseift wird.

30 gr. m. Amidobenzoesäuremethylester wurden in 300 gr. Wasser und 3 Molecülen Salzsäure gelöst, und bei einer Temperatur von 10° mit einem Molecül Natriumnitrit diazotirt. Die Diazotation verläuft glatt, ohne Schäumen, was andeutet, dass die Temperatur 10° gar nicht zu hoch ist. Sein Perbromid, welches durch Zufügen von einer concentrirten wässrigen Lösung von 1 Molecül (32 gr.) Brom und 1 Molecül Bromkalium (25 gr.) zu der kalten Diazolösung, ausfiel, stellt in der Kälte schöne orangegelbe Krystalle dar, die mit verdünntem Ammoniak das entsprechende Diazoimid bilden. Das letztere ist ein tiefbraungefärbtes Oel, welches durch Uebertreiben mit Wasserdampf, womit es sehr leicht flüchtig ist, als hellgelbes Oel, schwerer als Wasser, erhalten wird.

Sein Geruch ist weniger angenehm und ein wenig schwächer, als derjenige der para-Verbindung, ist aber immerhin stark anhaftend und charakteristisch.

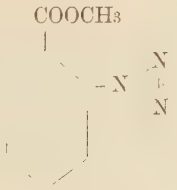
Die Stickstoffbestimmung gab folgende Resultate.

0,1745 gr. Substanz lieferte 36,6 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 740 mm. Druck und 15° t.

Berechnet für $C_6 H_4 COOC H_3 N_3$ 23,73 % N.
Gefunden 23,90 % N.

4.

ortho-Diazoimidobenzoesäuremethylester.



30 gr. ortho-Amidobenzoesäuremethylester wurden in 300 gr. Wasser und 3 Mol. Salzsäure gelöst, und bei 0° mit einem Mol. Natriumnitrit diazotirt.

Dazu wurde eine Lösung von 32 gr. Brom (1 Mol.) in 25 gr. concentrirtes wässriges Bromkalium . zugefügt, was die Ausscheidung eines blutroten Perbromids, von niedrigem Schmelzpunkte, hervorrief, welches in der Zimmertemperatur sich sogleich verflüssigte. Nach dem Auswaschen mit Wasser, wurde es allmählich, unter Eiskühlung, in verdünntes Ammoniak eingetragen. Unter lebhafter Reaction ging das Perbromid in ein bräunlich gefärbtes Oel über, welches mit Wasserdämpfen übergetrieben. eine helle Flüssigkeit, schwerer als Wasser, und von dem Metaderivate ähnlichem Geruche darstellte.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen.

0,143 gr. Substanz lieferten 29 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 741 mm. Druck und 14° t.

für $C_6 H_4 COOC H_3 N_3$ berechnet 23,73 % N.
gefunden 23,95 %.

5.

para-Diazoimidomethoxybenzol.

50 gr. para-Anisidinchlorhydrat wurden in 2 Molecülen Salzsäure und 500 gr. Wasser gelöst, und bei 5° mit einem Molecül Natriumnitrit diazotirt. Zu der kalten Diazolösung wurde eine Lösung von 50 gr. Brom (1 Mol.) in 45 gr. (1 Mol.) concentrirtem wässrigem Bromkalium zugegossen,

wodurch sich das rote Perbromid in feinen flockigen Kryställchen abschied. Diese Krystalle gehen durch Stehen bei Zimmertemperatur bald in ein Oel über. Nach dem Auswaschen mit Wasser, wurde das Perbromid in kleinen Portionen in kalt gehaltenes verdünntes Ammoniak eingetragen. Nach einer starken Reaction, begleitet, wie gewöhnlich, von einer Gasentwicklung, entstand ein schwarzer Krystallkuchen. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit, wurde diese Krystallmasse der Dampfdestillation unterworfen. Es ging ein helles Oel über, das beim Abkühlen krystallisirte.

Zur vollständigen Reinigung wurde der Körper mehrmals aus Alkohol mit Thierkohle umkrystallisirt, und es stellte endlich gut ausgebildete Blättchen, von gelblichem Aussehen vor, die bei 36° schmolzen und in gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich waren.

Sein Geruch ist stark, an Anis erinnernd und als typisch diazoimidartig zu bezeichnen.

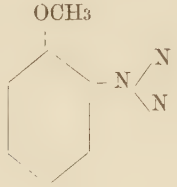
Stickstoffbestimmung.

0,162 gr. Substanz lieferten 40,7 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 740 mm. Druck und 16° t.

für $C_6 H_4 OCH_3 N_3$ berechnet 28,19 % N.
gefunden 28,50 %

6.

ortho-Diazoimidomethoxybenzol.



25 gr. ortho-Anisidin wurden in 65 gr. Salzsäure (3 Mol.) und 250 gr. Wasser gelöst, und mit 14 gr. (1 Mol.) Natriumnitrit bei 0° diazotirt. Zu der kalten Diazolösung wurde, wie in vorigen Versuchen, eine Bromlösung (1 Mol. Brom in 1 Mol. Bromkalium) zugegeben, was die Ausscheidung eines orangeroten Perbromids veranlasste. Das-

selbe wurde nach dem Auswaschen, wie gewöhnlich, mit verdünntem Ammoniak zersetzt. Das gebildete ortho-Methoxydiazobenzolimid bildet ein tiefbraungefärbtes Oel. Es wurde durch Wasserdampfdestillation gereinigt, und stellte in reinem Zustande eine helle Flüssigkeit dar, schwerer als Wasser, welche einen dem meta- und ortho-Diazoimidobenzoesäuremethylester ähnlichen Geruch besitzt.

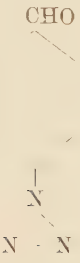
Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0,1885 gr. Substanz lieferten 47 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 740 mm. Druck und 15° t.

für die Formel $C_6 H_4 OCH_3 N_3$ berechnet 28,19 % N.
gefunden 28,42 % N.

7.

para-Diazoimidobenzaldehyd.



Der zur Darstellung dieser Substanz gebrauchte p. Amidobenzaldehyd war von der Firma Geigy & Cie. in Basel bezogen. Zur vollständigen Reinigung wurde er zuerst mittelst saurem schwefligsaurem Natron in seine Bisulfitverbindung übergeführt. Die Doppelverbindung wurde in heissem Wasser gelöst, und durch verdünnte Salzsäure ausgefällt. Das para-Amidobenzaldehyd-chlorhydrat fiel in schönen blutroten Kryställchen aus, welche nach dem Trocknen rotbraunes Aussehen hatten.

100 gr. roh Amidobenzaldehyd gab
180 gr. $NaHSO_3$ – Verbindung und
120 gr. rein. HCl. Amidobenzaldehyd.

Zur Reaction wurden 50 gr. des para-Amidobenzaldehydchlorhydrats verwendet, welche in 500 gr. Wasser und 63 gr.

(2 Mol.) Salzsäure in der Wärme gelöst, beim Erkalten sich grösstenteils in feiner Verteilung abschieden. Die so erhaltene feine Suspension wurde bei 5° mit 22,3 gr. Natriumnitrit diazotirt, wobei allerdings eine geringe Stickstoffentwicklung sich durch Schäumen bemerkbar machte, und ein kleiner nicht diazotirter Rückstand übrig blieb. Deshalb wurde abfiltrirt, und die klare Diazolösung mit 60 gr. Brom (1 Mol.) in 50 gr. Bromkalium versetzt. Es schied sich alsbald ein rotgelber Niederschlag aus, der das entsprechende Perbromid darstellt. Dasselbe wurde durch Waschen mit Wasser von der Bromwasserstoffsäure und dem Brom befreit, und portionsweise in verdünntes Ammoniak, unter Eiskühlung eingetragen.

Das braungefärbte, ölige Reactionsprodukt wurde mit Wasserdämpfen destillirt, und lieferte ein gelblich gefärbtes Oel; nebenbei fand sich in ziemlich beträchtlicher Menge (1/4) ein krystallisirender Nebenbestandteil, welcher zum Teil sich aus dem Wasser krystallinisch abschied, zum Teil mit dem Oel vermengt blieb. Das ganze Destillat wurde mit Aether extrahirt, mit Tierkohle erwärmt und filtrirt. Nach abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine ölige Masse, die zum Teil krystallisirte. Der feste Bestandteil wurde dadurch isolirt, dass man das Gemisch auf einen Thonteller brachte. Der feste Körper blieb auf der Oberfläche, das Oel drang aber hinein. Auf solche Weise wurde nun ein Körper gewonnen, der bei 64° schmolz. Der mit dem eingesaugten Oel imprägnirte Thon wurde in Stücke zerschlagen, und in einem Soxlet'schem Apparat extrahirt. Das daraus erhaltene Produkt stellte ein farbloses Oel dar, das aber leicht braune Färbung annimmt. Es riecht sehr stark, ziemlich angenehm, anisähnlich.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0,1640 gr. Substanz gab 42 cm^3 N, gemessen bei 740 mm. Druck und 18° t.

für $C_6 H_4 (CHO) (N_3)$ berechnet 28,57 % N.
gefunden 28,78 %.

Der krystallinische Nebenbestandteil des p. Diazoimidobenzaldehyds bildet sich in beträchtlicher Quantität. Es macht fast ein Viertel der ganzen Ausbeute aus. Sein Geruch ist

schwach. Schmelzpunkt 64°. Die Stickstoffbestimmung gab folgende Resultate:

0,099 gr. Substanz lieferten 37,2 cm^3 N, gemessen bei 742 mm. Druck und 18° t.

gefunden 42,35 % Stickstoff.

Elementar-Analyse:

0,1495 gr. Substanz lieferten 0,2955 gr. CO_2.
0,0405 gr. H_2O.

ausgerechnet daraus 53,91 % C.
3,01 % H.

Die Analyse stimmt gut für $C_3H_2N_2$, resp. für $C_6H_4N_4$ oder $(C_6H_4N_4)_2$.

Dieser Körper mit so enormem Stickstoffgehalt, besitzt keinen Sauerstoff mehr; die Aldehydgruppe existirt in ihm nicht mehr.

Mit $NaHSO_3$ Lösung entsteht nämlich keine Doppelverbindung, desgleichen mit Phenylhydrazin kein Hydrazon.

Er verpufft nicht, wenn man ihn erhitzt, im Gegensatz zu den Diazoimiden.

Ferner, mit $(NH_4)_2S$ reducirt, liefert er ein Derivat, das sich in verdünnter Salzsäure löst, aber mit Natriumnitrit und R-salz versetzt, keine rote Färbung giebt.

Mit Eisenchloridlösung erwärmt, tritt eine rote Färbung ein, und schliesslich entsteht ein gelber Niederschlag.

Diese letzte Reaktion deutet auf Vorhandensein des ortho-Phenylendiamins. Wäre hier das ortho-Diamin thatsächlich, so erklärt sich auch, dass beim Versuch zu diazotiren und versetzen mit R-salz keine Kuppelung stattgefunden hat. Es entstand einfach das Azimidobenzol.

8.

para-Diazoimidobenzonitril.

Dieses Derivat unterscheidet sich von dem oben beschriebenen dadurch, dass die Aldehydgruppe durch die Cyangruppe ersetzt ist. Zu seiner Darstellung wurde Monoacetylparaphenylendiamin benutzt.

Nach Einführung eines Diazoimidocomplexes an der Stelle der freien Amidogruppe, und nach Verseifung der acetylirten Amidogruppe, könnte man diese zweite Amidogruppe durch Cyan nach der Sandmeyer'schen Reaction ersetzen, und somit zu dem gewünschtem Körper gelangen.

Die Darstellung des acetylirten para-Amidodiazobenzolimids erfolgte nach der bekannten Methode.

Das aus Alkohol mit Tierkohle gereinigte Produkt wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es bildet farblose Krystalle, die sich aber rasch an dem Licht bräunen. Schmelzpunkt 124°.

0,0975 gr. Substanz lieferten 27,2 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 749 mm. Druck und 18° t.

Für die Formel $C_6 H_4 (NHCOCH_3) N_3$ berechnet 31,82% N.
gefunden 31,75%.

Um dieses Acetylamidodiazobenzolimid zu verseifen, wurde es mit 10% methylalkoholischem Kali versetzt, und während 5—6 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, jedoch verseifte sich nur ein kleiner Teil.

Ein andrer Versuch wurde in der Weise angestellt, dass 4 gr. der Acetylsubstanz mit 3 gr. Kalihydrat und 30 gr. Methylalkohol im Einschmelzrohre auf eine Temperatur von 150° während 1½ Stunde erhitzt wurden. Beim öffnen der Röhre wurde der Alkohol abgedunstet, ein Teil des Rückstandes mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Da das Acetylderivat mit den Wasserdämpfen sehr wenig flüchtig ist, so sollte nur das erwartete Amidodiazobenzolimid übergehen. Allein, in dem Destillat liessen sich nur Spuren von dieser Substanz nachweisen, was durch diazotiren und kuppeln mit R-salz geschah.

Der zweite Teil des Rückstandes wurde mit Aether aufgenommen, der Aether abgedunstet, und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure angesäuert, filtrirt, diazotirt und gekuppelt. Es waren auch hier blos Spuren eines freien Amidoderivats zu erkennen.

Ebenso erfolglos waren auch andere Versuche, bei denen die Verseifung durch 10% wässrige Kalilauge geschehen sollte.

Energische Verseifungsmittel konnten wegen des gleichzeitigen Angriffs der Diazoimidogruppe nicht angewendet werden.

Daraus ist zu schliessen, dass die vorliegende Substanz sehr stabil und schwer verseifbar ist. Das para-Nitrodiazobenzolimid, der Einwirkung des alkoholischen Kali unterworfen, wird in para-Amidophenol umgewandelt. In dem acetylirten Amidodiazobenzol scheint die Diazoimidgruppe viel widerstandsfähiger zu sein.

Um das gewünschte Cyandiazobenzolimid zu bekommen, war also ein anderer Weg einzuschlagen, nämlich durch das para-Nitranilin.

10 gr. p. Nitranilin wurden in 50 gr. Wasser und 40 gr. concentrirter Salzsäure in der Wärme gelöst und bei 20° diazotirt. Zu der abfiltrirten klaren Diazolösung wurde eine Lösung von 12 gr. Brom in 10 gr. Bromkalium und 25 gr. Wasser zugefügt, und das entstandene rote Perbromid, wie gewöhnlich, mit verdünntem Ammoniak zu p. Nitrodiazobenzolimid versetzt. Das reine p. Nitrodiazobenzolimid wurde mit Schwefelammonium zu reduciren versucht. Es könnte hierbei die Nitro in die Amidogruppe übergehen, ohne dass auch die Diazoimidgruppe in Mitleidenschaft gezogen würde, wenn es gelänge in der richtigen Zeit die Reaction zu unterbrechen.

Das Nitrodiazobenzolimid wurde also in Alkohol gelöst, und so viel wässriges Ammoniak zugegossen, dass die Substanz in der Wärme noch gelöst blieb. Hierauf wurde in der Wärme Schwefelwasserstoff eingeleitet, und zwar, in erstem Versuch während 3 Stunden, in einem zweiten während $1^1/_2$ Stunden.

Nach dem Erkalten krystallisirte ein Körper in schönen gelben Krystallen aus. Er wurde aus Alkohol umkrystallisirt und zeigte den Schmelzpunkt 147°. Er liess sich diazotiren und kuppeln. Die Ausbeute betrug mehr als 75% der Theoretischen.

Die Stickstoffbestimmung gab indessen Prozentzahlen, die gut mit den berechneten Prozenten für Nitranilin stimmten.

Das erhaltene Produkt war nichts anderes, als para-Nitranilin. Das Schwefelammonium reducirte die Diazoimidgruppe, ohne auf die Nitrogruppe einzuwirken. Die Diazoimidogruppe wird durch Anwesenheit von Nitrogruppen beweglich gemacht. Es ist aber bemerkenswert, dass bei der erwähnten Reduction die Nitrogruppe gar nicht angegriffen wurde. Cohn[1]) hat nachgewiesen, dass bei analoger Reduction aus ortho-Nitrodiazobenzolimid ortho-Phenylendiamin erhalten wird, wobei wahrscheinlich intermediär ortho-Dinitrosobenzol sich bildet.

Um nun endlich das p. Cyandiazobenzolimid zu erhalten, wurde folgende Methode versucht. In das p. Nitranilin wurde nach Sandmeyer die Cyangruppe eingeführt, und das so gewonnene p. Nitrobenzonitril vom Schmelzpunkt 146° wurde mit Eisenfeilen und Essigsäure reducirt. Die Eisenfeilen wurden dazu mit 10% Essigsäure zu dickem Brei angerührt und dazu wurde das para-Nitrobenzonitril portionsweise zugemischt. Das Reactionsgemisch erwärmte sich von selbst, und man musste das Nitroderivat nur allmählich zufügen, damit die Temperatur nicht höher als etwa 40—50° stiege. Man fügt von Zeit zu Zeit ein wenig verdünnten Essigsäure zu, damit der Brei stets dieselbe Consistenz besitze. Zur Beendigung der Reaction wurde noch das Gemisch 1—2 Stunden unter stetem Umrühren bei einer Temperatur von 50—60° gelassen. Endlich wurde es mit Wasser versetzt, und das para-Amidobenzonitril mit Aether aufgenommen. Das gereinigte Produkt wurde diazotirt, in das entsprechende Perbromid verwandelt und endlich mit verdünntem kaltem Ammoniak zersetzt. Aus der ammoniakalischen Lösung schied sich das para-Cyandiazobenzolimid in schönen gelblichen Kryställchen aus. Es krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen farblosen Nadeln, die leicht in Alkohol, Aether, Benzol löslich sind, und besitzt nur einen schwachen Geruch. Schmelzpunkt 70°. Stickstoffbestimmung gab folgende Resultate:

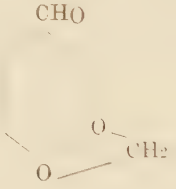
---

[1]) Inaug.-Dissert. 1893. Basel. Untersuch. über Zersetzungsprodukte orthonitrirter Benzoldiazoimide.

0,136 gr. Substanz lieferten 47,2 m^3 Stickstoff, gemessen bei 747 mm. Druck und 21° t.

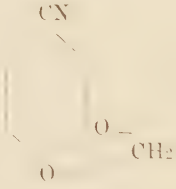
Für die Formel $C_6 H_4 (C N) N_3$ berechnet 38,88% N.
gefunden 38,88%.

Es war interessant in dem Piperonal



die Aldehydgruppe durch diejenige des Diazoimids zu ersetzen, um zu sehen, was für Veränderungen im Geruch hier eintreten würden. Um aber die Diazoimidgruppe einführen zu können, müsste man zuerst an der Stelle des Aldehyds eine Amidogruppe haben.

Dazu könnte man auf folgende Weise gelangen. Durch Überführen des Piperonals in das Aldoxim und durch Kochen desselben mit Essigsäureanhydrit erhielte man das entsprechende Cyanid.

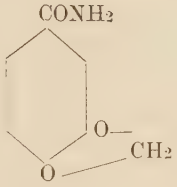


Dieses Cyanbrenzcatechinmethylenäther ist von E. Marcus auf diese Weise dargestellt worden[1]).

Das Cyanid kann durch vorsichtiges Verseifen mit verdünnter Natronlauge, oder besser durch Wasserstoffsuperoxyd

[1]) Ber. 24. 3655.

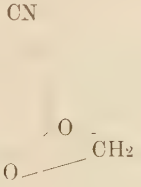
in alkalischer Lösung in das Piperonylsäureamid übergeführt werden.



Durch die Hoffmann'sche Methode der Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf Säureamide gelangt man endlich zu dem gewünschten Amin.

Man könnte das Piperonylsäureamid auch erhalten aus der Piperonylsäure, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Ammoniak. Es wurde aber der umständlichere Weg durch das Cyanid vorgezogen, da er das Piperonylsäureamid in sehr reinem Zustande liefert.

Darstellung des Cyanbrenzcatechinmethylenäthers.



100 gr. Piperonal wurden in einem halben Liter Alkohol gelöst, und dazu eine wässerige concentrirte Hydroxylaminchlorhydratlösung zugezogen. Das Gemisch wurde mit Soda alkalisch gemacht, wobei die klare Lösung sich in eine weisse breiige Masse verwandelte. Das ganze Gemisch wurde von Zeit zu Zeit geschüttelt und etwa 24 Stunden stehen gelassen. Den anderen Tag war kein Piperonalgeruch mehr wahrzunehmen. Das Gemisch wurde mit Wasser verdünnt und mit Aether geschüttelt. Der ätherische Auszug kann durch Schütteln mit Bisulfitlösung von etwa noch vorhandem Piperonal befreit

werden. Nach dem Abdestillieren des Aethers, erhält man das Aldoxim, ganz rein, vom Schmelzpunkt 110°.

Das Cyanid ist leicht zu bekommen durch Kochen des Aldoxims mit zweifachem Volumen Essigsäureanhydrit während $1^1/_2$ Stunden. Man destillirt den grössten Teil des Acetanhydrites ab, und giesst den Rückstand in kaltes Wasser, woraus das Cyanid sofort in gelbweissen Klumpen erstarrt. Mit Wasserdämpfen übergetrieben bildet dasselbe weisse Flocken, und aus Alkohol umkrystallisirt lange farblose Nadeln von Schmelzpunkt 95°. Der Geruch ist an den des Piperonals erinnernd, nebenbei aber nitrilartig. Ausbeute fast theoretisch.

9.

Darstellung des Piperonylsäureamids.

Nach den Mitteilungen von Radziszewski,[1]) wirkt das Wasserstoffsuperoxyd, besonders in schwach alkalischer Lösung auf die Cyanide in der Weise ein, dass eine Addition von einem Molecül Wasser bewerkstelligt wird in dem Sinne, dass das Cyanid in das betreffende Säureamid übergeht, während molecularer Sauerstoff frei wird.

$$R - CN + 2H_2O_2 = R - CONH_2 + O_2 + H_2O$$

In ähnlicher Weise reagirt auch verdünnte Natronlauge, wenn man die Verseifung in richtigem Moment unterbricht.[2])

[1]) Berichte 18. 355.

[2]) Niementowski Ber. 21. 1536. Über Bildung von Säureamiden aus Nitrilen zu sehen: Weith. Ber. 6. 419; Tiemann und Stephan. Ber. 15. 2035; Bornemann. Ber. 17. 1471; Nourrisson, Ber. 20. 1016.

Zur Darstellung des Piperonylsäureamids hat sich folgendes Verfahren gut bewährt: Man arbeitet am besten in Portionen von 20 gr. des Cyanids.

600—650 cm^3 3% Wasserstoffsuperoxydlösung wurden mit einer Lösung von 6—7 gr. KOH versetzt, und in einem Kolben auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das Cyanid wird portionsweise zugesetzt. Der Kolben wird beständig stark geschüttelt. Das Cyanid schwimmt anfangs obenauf, während starke Gasentwicklung sich durch schäumen bemerkbar macht. Die Temperatur braucht nicht 80° zu übersteigen.

Nach Verlauf von 30—40 Minuten löst sich fast alles auf, und der Nitrilgeruch verschwindet. Beim Erkalten krystallisirt bald das Piperonylsäureamid in schönen glänzenden weissen kurzen Nadeln, vom Schmelzpunkt 169°.

Ein Teil des Cyanids verseift sich zur Piperonylsäure, und deshalb ist ratsam möglich wenig Kalilauge zuzufügen. Immerhin ist die Ausbeute eine ausgezeichnete.

Das Piperonylsäureamid ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Die Stickstoffbestimmung gab folgende Resultate:

0,186 gr. Substanz lieferte 14,2 cm^3 N, gemessen bei 735 mm. Druck und 12° t.

Für die Formel $C_6 H_3 (O_2 CH_2) CONH_2$ berechnet 8,50% N.
gefunden 8,76%.

Es handelte sich nun darum, das erhaltene Piperonylsäureamid in das um einen Kohlenstoff ärmere Amin überzuführen.

Nach der Hoffmann'schen Methode[1]) sollte das Piperonylsäureamid durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung das Piperonylsäuremonobromamid liefern, welches, ohne isolirt zu werden, durch Einwirkung von 30% überschüssigem Alkali in der Wärme in Amin, Kohlensäure und Bromid zerfallen sollte.

$$R - CO\,NH_2 + Br_2 + KOH = R - CO\,NH\,Br + K\,Br + H_2O$$
$$R - CO\,NH\,Br + H_2O = R - NH_2 + CO_2 + H\,Br.$$

[1]) Ber. 15. 407, 752. Ber. 17. 1407, 1920. Ber. 18. 27, 37.

Intermediär bildet sich aus dem Bromamid das entsprechende Cyanat, welches durch Wasser in das Amin und CO_2 zerlegt wird.

Auf diese Weise erhält man leicht aus Benzamid das Anilin, aber bei dem Piperonylsäureamid versagte diese Methode.

Versuch der Überführung des Piperonylsäureamids in das Amin.

2 gr. des Säureamids wurden mit 1 Mol. (2 gr.) Brom zusammengerührt; es bildete sich eine krystallinische Masse, zu welcher man 10% Kalilauge bis zur Entfärbung allmählich zugab. Als das Gemisch nur noch hellgelb gefärbt war, wurde es zu einer 30%, auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von 2 gr. (3 Mol.) Kalihydrat zugefügt. Die Färbung schlug bald ins Braune um. Indessen, während dieser ganzen Operation, blieb ein weissliches Pulver am Boden des Gefässes liegen, welches getrennt abfiltrirt wurde. Die braun gewordene und nach Isonitril riechende Lösung wurde mit Aether extrahirt; nach dem Verdunsten desselben blieb eine schmierige braune Masse zurück, die keine Eigenschaften eines Amids besass.

Der weissliche Rückstand, der vom Reactionsgemisch getrennt worden war, erwies sich als unverändertes Piperonylsäureamid.

Bei mehreren, mit verschiedenen Umänderungen angestellten Versuchen, scheiterte die Methode daran, dass das Piperonylsäureamid das Bromamid nicht bilden wollte.

Man musste nach einer Abänderung der Methode suchen. Die von Græbe und Ullmann ausgearbeitete Modification [1]) behufs Darstellung des Amidobenzophenons aus Benzoylbenzoesäureamid, erlaubte auch aus dem Piperonylsäureamid ziemlich glatt den Amidobrenzcatechinmethylenäther zu gewinnen.

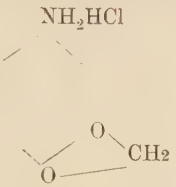
Græbe und Ullmann gebrauchten ein frisch auskrystallisirtes Säureamid. Ein einmal ausgetrocknetes Produkt tritt

[1]) Ann. 291. 8.

in die Reaction weit schwieriger, wofür die vorigen Versuche einen weiteren Beweis lieferten.

10.

1.3.4. Salzsaurer Amidobrenzcatechinmethylenäther.



16 gr. Piperonylsäureamid, frisch aus heissem Wasser auskrystallisirt, wurden abfiltrirt, abgepresst und noch feucht mit 10% Lösung von 6 gr. Na OH gut durchgerieben, und dieser Brei in eine kalte Lösung von Natriumhypobromid langsam eingetragen.

Dieselbe war aus 36 gr. Na OH, 36 gr. Brom und 300 gr. Wasser, bei einer Temperatur von 3° bis 5° dargestellt. Als das Piperonylsäureamid sich vollständig aufgelöst hatte, wurde das klare hellgelbliche Gemisch auf dem Wasserbade etwa 15 Minuten, bis zum Kochen erwärmt. Die Lösung trübte sich bald, wurde einen Augenblick ziegelrot und endlich tiefbraun gefärbt.

Der Isonitrilgeruch trat deutlich hervor. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit Aether extrahirt. Aus dem ätherischen Auszug hinterblieb nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels eine braune Masse, die bald einigermassen erstarrte. Sie löste sich in Säuren auf, und gab, diazotirt, mit R – salz eine schöne purpurrote Färbung, und mit Platinchlorid ein gelbes, in Wasser leicht lösliches Platindoppelsalz.

Die Reinigung wurde in der Weise ausgeführt, dass der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Tierkohle gekocht, abfiltrirt, und das Filtrat im Vacuum eingeengt wurde. Nach einigen Stunden krystallisirte das Chlorhydrat in schönen hellgelblichen Tafeln, die erst über 180°—190° unter Zersetzung schmolzen.

Die Ausbeute war indessen schlecht; sie betrug nicht mehr als 28% an reinem Amidoderivat.

Im ganzen wurden aus 70 gr. Piperonylsäureamid etwa 20 gr. reines salzsaures Amidoderivat gewonnen.

Analyse.

Die Stickstoffbestimmung.

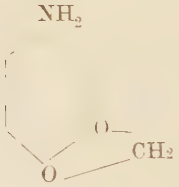
0.293 gr. Substanz lieferten 21,6 cm.^{3} Stickstoff, gemessen bei 741 mm. Druck und 20° t.

für die Formel $C_6H_3(O_2CH_2)NH_2HCl$ berechnet 8,07% N
gefunden 8,21%

0,317 gr. Substanz gab 0,263 gr. Ag Cl
berechnet für Cl 20,46%
gefunden 20,50%

11.

1.3.4. Amidobrenzcatechinmethylenäther.



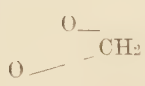
5 gr. des salzsauren Amidoderivats wurden in Wasser gelöst, und mit Na_2SO_3-lösung zerlegt. Die freie Base wurde ausgeäthert, der Aether abgedunstet, und der Rückstand, ein braun gefärbtes Oel, im Vacuum destillirt.

Bei einem Druck von 16 mm. ging bei 144° konstant ein Oel über. Es war wasserhell, farblos und dickflüssig.

Nach einigen Minuten erstarrte es momentan zu einer schönen weissen Krystallmasse, vom Schmelzpunkt 44—46°.

12.

Acetylamidobrenzcatechinmethylenäther.



5 gr. der freien Base, in 5 gr. Aether gelöst, wurden mit wenig überschüssigem Essigsäureanhydrid gemischt. Die eintretende starke Erwärmung bekundete die Bildung des Acetylderivats, welches sich denn auch sogleich krystallinisch weiss ausschied. Man fügte verdünnte Sodalösung zu, schüttelte einige Zeit, bis der Acetanhydridgeruch verschwunden war, und extrahirte dann das Acetyl mit Aether aus. Es krystallisirte aus heissem Wasser in prächtigen, langen, farblosen Nadeln, vom Schmelzpunkt 135°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol etc.

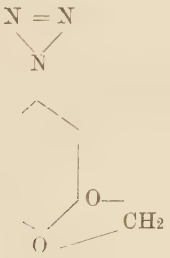
Stickstoffbestimmung.

0,195 gr. Substanz lieferten 14,5 cm.³ N, gemessen bei 744 mm. Druck und 21° t.

für $C_6H_3(O_2CH_2)NHCOCH_3$ berechnet 7,82% N
gefunden 7,83% N.

13.

1.3.4. Diazoimidobrenzcatechinmethylenäther.



10 gr. salzs. Amidobrenzcatechinmethylenäther wurden in 200 gr. Wasser und 2 Mol. Salzsäure gelöst, und bei 0° diazotirt. Auf Zusatz von 10 gr. Brom, gelöst in 10 gr. Bromkalium und 25 gr. Wasser, fiel ein rotes Perbromid aus. Dasselbe wurde mit verdünntem Ammoniak unter Eiskühlung zersetzt; mit starkem Ammoniak geht die Reaction zu heftig. Das braun und klebrig ausgeschiedene Diazoimid wurde abfiltrirt, und mehrmals aus Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisirt. Mit Wasserdämpfen geht es als Oel über, das nach kurzer Zeit erstarrt. Da es etwas in Wasser

löslich ist, so ist es vorteilhaft, das wässerige Destillat mit Aether auszuziehen.

Das so gewonnene Diazoimid bildet gelblich gefärbte Blättchen, die in allen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Schmelzpunkt 128—130°. Sein Geruch ist schwach. Man unterscheidet noch den principiellen Piperonalgeruch, daneben aber tritt deutlich auch der Diazoimidgeruch auf.

(Wegen der ungenügenden Quantität konnte leider die Analyse nicht ausgeführt werden, doch können Zweifel über die Zusammensetzung nicht bestehen.)

Um die verschiedensten Diazoimide vergleichen zu können, und vor allem auch eine zusammenhängende Reihe zu erhalten, wurde auch ein Diazoimidoacetophenon, und zwar das Metaderivat dargestellt.

Da die Darstellung des meta-Nitro- und Amidoacetophenons nur kurz von Buchka[1]), Engler[2]) und Hunnius[3]) beschrieben worden ist, so ist es zweckmässig, das Verfahren zu beschreiben, welches in der vorliegenden Arbeit angewendet wurde.

Meta-Nitroacetophenon.

1 Teil Acetophenon wird kalt in sechsfachem Volumen concentrirter Schwefelsäure gelöst, und hierzu, unter sorgfältiger Kühlung, langsam ein Molecül Salpetersäure von spec. Gew. 1,45, die mit dreifachem Volumen conc. Schwefelsäure gemischt war, tropfenweise zugefügt.

---

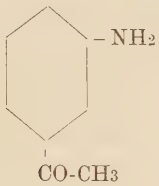
[1]) Ber. 10. 1714.
[2]) Ber. 11. 932.
[3]) Ber. 10. 2006.

Das Reactionsgemisch erhitzt sich bald, indessen darf die Temperatur nicht über 10° steigen, weil sonst sich auch das ölige ortho Nitroderivat bildet, was zu vermeiden ist.

Nach beendigter Nitration giesst man das Gemisch auf viel Eis, wobei sich das Metanitroacetophenon in hellgelben Krystallflocken abscheidet.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, schmilzt es bei 80—81°.

Meta-amidoacetophenon.



Die Reduktion wird bewirkt mittelst Zinnchlorür und Salzsäure. Man wendet die berechneten Mengen Zinnchlorür und Salzsäure[1]) in kleinem Ueberschusse an, und reducirt bei mässiger Wärme, wobei die Lösung des Nitroacetophenons allmählich zum Zinnchlorür-Salzsäuregemisch zugegeben wird.

Zuletzt erwärmt man noch die rotbraun gewordene Lösung während einer Stunde auf dem Wasserbade. Dann dampft man in einer Schale stark ab, bis eine ziemlich breiige gelbe Krystallmasse sich gebildet hat. Dieselbe wird in Wasser gelöst und in der Kälte mit Natronlauge versetzt.

Zum Teil fällt die freie Base grünlich-gelb aus und man kann sie durch Filtration trennen; zum Teil bleibt sie so fein suspendirt, dass eine Extraction mit Aether nötig erscheint.

Das Amidoacetophenon lässt sich leicht aus Alkohol reinigen und hat den Schmelzpunkt 92—93°. Die Ausbeuten bei der Nitration und Reduction sind sehr gut.

---

[1]) Nach früheren Angaben ist die Reduktion mit Zinn und Salzsäure auch gut ausführbar.

14.

Meta-Oxyacetophenon.

20 gr. Meta-Amidoacetophenon wurden in 200 gr. Wasser und 3 Mol. Schwefelsäure gelöst und diazotirt. Die Diazolösung wurde etwa $1^1/_2$ Stunde ganz gelinde erwärmt. Am Ende entwickelt sich der Stickstoff stürmisch, und das Reactionsgemisch erwärmt sich weiter von selbst. Zum Teil scheidet sich sogleich das Oxyderivat als tiefbrauner Theer, der oben auf der Lösung aufschwimmt. Man filtrirt ihn ab. Nach ein paar Stunden krystallisirt aus dem Filtrate der Rest des Oxyacetophenons in schönen farblosen Kryställchen.

Das braune Oel erstarrt auch und durch Reinigen erhält man es ebenfalls farblos. Schmelzpunkt 95°. Aeusserst löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, auch in heissem Wasser, ein wenig in kaltem. Riecht acetophenonähnlich.

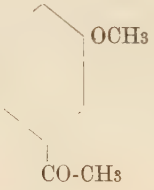
Analyse:

0,2085 gr. Substanz lieferten 0,536 gr. CO_2
und 0,1115 gr. H_2O

für die Formel $C_6H_4COCH_3(OH)$ berechnet 70,59 % C.
5,88 % H.

gefunden 70,11 % C.
5,94 % H.

Durch Erhitzen während 1 Stunde des Oxyderivats in methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid und Kalihydrat im Einschmelzrohr auf 100°, erhält man seinen Methyläther.



Er bildet ein helles, farbloses Oel, schwerer als Wasser, das bei 12 mm. Druck bei 128—129° destillirt. Der Geruch sehr schwach, acetophenonähnlich.

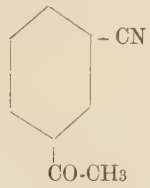
Analyse:

0,1965 gr. Substanz gaben 0,513 gr. CO_2
0,116 gr. H_2O

für $C_6 H_4 COCH_3 (OCH_3)$	berechnet	gefunden
C_9	72,00 %	71,56 %
H_{10}	6,66 %	6,56 %

15.

Meta-Cyanacetophenon.



Das Cyanacetophenon bildet sich, wenn man das Amidoacetophenon diazotirt, und die Diazolösung in die kalte, berechnete Menge Kupfercyanürlösung einfliessen lässt. Es scheiden sich gelblich graue Kryställchen, die durch Aether und Tierkohle gereinigt wurden. Aus Alkohol umkrystallisirt, worin es leicht löslich ist, oder auch mit Wasserdämpfen übergetrieben, bildet das Cyanderivat feine kleine leicht gelblich gefärbte Nädelchen, fast geruchlos, von Schmelzpunkt 98—99°.

Stickstoffbestimmung.

0,254 gr. Substanz gaben 22,2 cm^3 Stickstoff, gemessen bei 744 mm. Druck und 17° t.

für $C_6 H_4 COCH_3 (CN)$ berechnet 9,65 % N
gefunden 9,92 %

16.

Acetophenon-meta-carbonsäure.

Kocht man das entsprechende Cyanid mit 20% Kalilauge, während 1 bis $1^1/_2$ Stunden, so tritt Verseifung ein. Durch Ansäuern mit HCl, fällt die Carbonsäure aus.

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen kleinen schneeweissen geruchlosen Kryställchen, von Schmelzpunkt 172°.

Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer dagegen in Benzol und Chloroform.

Analyse:

0,166 gr. Substanz gaben 0,3995 gr. CO_2
0,0725 gr. H_2O

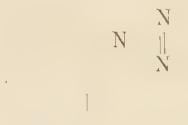
für die Formel $C_6 H_4 COCH_3 (COOH)$

berechnet	$C_9 = 65{,}85\ ^0/_0$	$H_8 = 4{,}87\ ^0/_0$
gefunden	$65{,}64\ ^0/_0$	$4{,}85\ ^0/_0$

Der Methylester wurde erhalten durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit trockenem Salzsäuregas. Nach eintägigem Stehen wurde ein Teil des Methylalkohols abdestillirt, der Rest mit Wasser versetzt und der Ester mit Aether extrahirt. Er stellt ein Oel dar, das fast geruchlos ist.

17.

Meta-Diazoimidoacetophenon.



Das Diazoimidoacetophenon wurde nach der üblichen Weise dargestellt.

20 gr. des Amidoacetophenons wurden diazotirt, und die Diazolösung mit einer Lösung von 1 Mol. Brom (24 gr.) in 20 gr. Kaliumbromid und 50 gr. Wasser versetzt. Das ausgeschiedene rote Perbromid wurde nach dem Auswaschen mit Wasser, portionsweise in kaltes verdünntes Ammoniak eingetragen. Das Diazoimidoderivat scheidet sich als braunes Oel aus, das durch Wasserdampfdestillation gereinigt wurde. Das Meta-Diazoimidoacetophenon stellt somit ein helles gelblich gefärbtes Oel, von allgemeinem diazoimidartigem Geruch.

Aus der Zusammenstellung aller dieser neu dargestellten Diazoimide, gleich wie der früher bekannten, ergiebt sich, dass diese Klasse der Benzolderivate einen eigentümlichen, ziemlich starken Geruch besitzt, der sich nur wenig verändert, durch Anwesenheit anderer wichtiger Gruppen. Dieser Geruch erinnert ein wenig an den Anis; die Aehnlichkeit ist aber nicht prägnant, ausgenommen bei sehr wenigen, wie zum Beispiel para-Methoxydiazobenzolimid, und deshalb wäre es am richtigsten, diesen Geruch einfach als „Diazoimid"geruch zu nennen. Er tritt am stärksten und am charakteristischsten ein, wenn der betreffende Körper frisch dargestellt ist.

Aus dem Vergleich der drei isomeren Diazoimidobenzoesäuremethylester, und den Methoxyldiazobenzolimiden ersieht man, dass die Stellung des Diazoimids im Kern nicht ohne Einfluss ist. In beiden Fällen ist das Paraderivat fest, krystallinisch, während die Meta oder Orthoderivate Oele darstellen.

Der Geruch ist aber immer recht stark, und verhältnismässig ähnlich.

Man könnte daraus schliessen, dass die Einführung einer Diazoimidogruppe durchaus einen starken Geruch mit sich trägt,

Die Beobachtung zeigt indessen, dass es sich nicht so verhält. Das Piperonal, nach Ersatz der Aldehydgruppe durch eine Diazoimido, verliert seinen kräftigen Geruch, und riecht nur schwach. Etwas ähnliches beobachtet man bei Benzonitril, wo die Einführung einer Diazoimidogruppe (wohl auch einer CN-gruppe) in para, den Geruch ganz abstumpft.

Das Eintreten der Diazoimidogruppe in diesen beiden Körpern, die für sich allein stark riechen, drückt ihren Geruch stark herunter. Wie schon einmal erörtert, man könnte diese Erscheinung in der Weise erklären, dass man annehme, zwei starke osmophere Complexe heben sich gegenseitig auf.

Diese Hypothese zeigt aber sogleich eine Ausnahme, nämlich, den Diazoimidobenzoesäureester, welcher darnach auch geruchlos sein sollte, und welcher indessen ein starkes Parfum besitzt.

Wie es auch sein mag, eine Eigenschaft bleibt allen den Diazoimiden allgemein: Unabhängig von den verschiedenen Bedingungen, die den Geruch dieser Klasse von Körper verändern, verstärken oder schwächen, verschwindet er nie ganz; im Gegenteil bildet er stets eine charakteristische Grundlage, mit Hülfe deren alle Diazoimide leicht schon durch den Geruch allein erkennbar sind.

Résumé.

para-Diazoimidobenzoesäuremethylester	Schm.-P. 39–40°
meta „ „ „	Oel.
ortho „ „ „	Oel.
para Cyanbenzoesäuremethylester	Schm.-P. 62°
para Diazoimidomethoxybenzol	Schm.-P. 36°
ortho „ „ „	Oel.
para-Diazoimidobenzaldehyd	Oel.
para-Acetylamidodiazobenzolimid	Schm.-P. 124°
para-Diazoimidobenzonitril	Schm.-P. 70°
Piperonylsäureamid	Schm.-P. 169°
1. 3. 4. Salzsäuresamidobrenzcatechin-methylenäther	Schm. zersetzl.
1. 3. 4. Amidobrenzcatechinmethylen-äther	Schm.-P. 44–46°
1. 3. 4. Acetylamidobrenzcatechin-methylenäther	Schm.-P. 135°
1. 3. 4. Diazoimidobrenzcatechin-methylenäther	Schm.-P. 128–130
meta-Oxyacetophenon	Schm.-P. 95°
„ Methoxyacetophenon	Oel.bei 12 mm.-128-129
„ Cyanacetophenon	Schm.-P. 98–99°
„ Diazoimidoacetophenon	Oel.
„ acetophenoncarbonsäure	Schm.-P. 172°